

Ref: 1

**SECONDARY BATTERY**

**Patent number:** JP61133582  
**Publication date:** 1986-06-20  
**Inventor:** TOYAMA ATSUKO; FUJITA KAZUNORI; MATSUDA SHINPEI; NISHIMURA SHIGEOKI; SUGIMOTO HIROYUKI; EBATO NOBORU; HIDA HIROSHI  
**Applicant:** HITACHI LTD;; SHOWA DENKO KK  
**Classification:**  
- **international:** H01M10/40  
- **european:** H01M10/40  
**Application number:** JP19840255890 19841204  
**Priority number(s):** JP19840255890 19841204

**Abstract of JP61133582**

**PURPOSE:** To decrease the self discharge of a battery by increasing the viscosity of electrolyte through addition of such species of polymer as polyethylene glycol or the like in the electrolyte of a battery whose electrodes are made from high polymers having conjugate double bond. **CONSTITUTION:** As the examples of many high polymer compounds having conjugate double bond, polyacetylene, polyparaphenylene, polythiophene, polypyrrole etc., can be enumerated, but polyacetylene is a desirable one. As the material that increases the viscosity of electrolyte, the ones that perform only the said function and are not related to the reaction in the electrodes are preferable, e.g., polyethylene glycol, polyethylene oxide, polystyrene, polyvinyl acetate, polymethacrylic methyl, polyacrylonitrile and the like can be enumerated.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-133582

⑤Int.Cl.  
H 01 M 10/40識別記号  
厅内整理番号  
8424-5H

④公開 昭和61年(1986)6月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥発明の名称 二次電池

②特 願 昭59-255890

②出 願 昭59(1984)12月4日

⑦発明者 遠山 厚子 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑦発明者 藤田 一紀 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑦発明者 松田 臣平 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑦出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑦出願人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑦代理人 弁理士 本多 小平

最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

二次電池

## 2. 特許請求の範囲

1. 主鎖に共役二重結合を有する高分子化合物を少なくとも1つの電極に用い、電極間に有機電解液および介質セパレーターを有する二次電池において、有機電解液中に電解液の粘性を向上させる物質が混入していることを特徴とする二次電池。

2. 上記の粘性を向上させる物質が、有機電解液に可溶な高分子化合物である特許請求の範囲第1項記載の二次電池。

3. 上記の粘性を向上させる物質は予め有機電解液中に添加されている特許請求の範囲第1項又は第2項記載の二次電池。

4. 上記の粘性を向上させる物質は予め電極又はセパレーターに混入されたものが有機電解液中に滲出したものである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の二次電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の利用分野〕

本発明は主鎖に共役二重結合を有するポリアセチレンなどの高分子化合物を電極とする二次電池であって、特に自己放電の低い二次電池に関する。

## 〔発明の背景〕

ポリアセチレンなど主鎖に共役二重結合を有するポリマーは電気化学的に  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  等のアニオンを、またアルカリ金属やオニウム塩の  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$  などのカチオンをドーピングし、P型及びn型電導性ポリアセチレンを作ることが知られており [J.C.S. Chem. Comm., (1979) pp 594 ~ 595, C&EN, 26, 39 (1981)], またこの逆反応であるアンドーピングも電気化学的に可能なことからこれらを応用した充電可能な二次電池が報告されている。この電池として正極、負極にポリアセチレン膜を用い、有機電解液として炭酸プロピレンに  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$  を溶解させたものを用いた電池では、開路電圧 2.5 V, 短絡電流 1.1.1 mA が得られている [J.C.S. Chem. Comm.,

(1981) pp 317~319]。ポリアセチレンを電極とする二次電池はエネルギー密度 (Wh/kg) が大きく、かつ出力密度の大きい電池となることから、最近注目を集めている。

しかしながら、通常、この種の電池は自己放電が大きいといふ欠点を有することが、本発明者らの種々の研究の結果わかった。

[発明の目的]

本発明の目的は、上記の欠点を解消し、自己放電の少ないこの種の二次電池を提供することにある。

[発明の概要]

本発明者らは、種々の研究により共役二重結合を有する高分子化合物を電極とする電池において、自己放電があること、すなわち、充電時に電池内に貯蔵された電気量が、開路状態でも減少することを確認した。またこの自己放電量は、電解質を有機溶媒に溶解させた電解液の濃度により異なり、また溶媒の種類によっても異なることを見い出した。さらに電解液中の電解質の濃度を高くすると自己放電量が低下すること及び粘性の高い溶媒は

(3)

ン、ポリアセチレンなどである。現在のところでは、アセチレンの重合体であるポリアセチレンが本発明に用いる共役二重結合を有する高分子化合物として最もといえる。このポリアセチレンにドーピングしうる電解質兼ドーパントとしては、アニオンとして  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ などのヘロゲン化合物イオン、及び、 $\text{I}^-$ ( $\text{I}_3^-$ ),  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ などのヘロゲンイオン、またカチオンとして  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ などのアルカリ金属イオン、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ ,  $(\text{C}_8\text{H}_7)_4\text{N}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+$ などの4級アンモニウムイオン、及び  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}^+$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{P}^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}^+$ などのホスホニウムイオンを有する化合物を挙げることができる。上述のアニオン及びカチオンを含む化合物の例としては、 $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCLO}_4$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCLO}_4$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NBF}_4$ などがあるが、必ずしもこれに限定されるものではない。また、これらの電解質兼ドーパントは単独または混

(5)

ど自己放電量が少ないと見い出した。各種溶媒の粘度と自己放電量の関係を第1図に示す。第1図において自己放電率とは、充電後15時間放置して放電したときの充電した電気量に対する放置により損失した電気量の割合を表わす。

そこで、本発明者らは電解液にポリエチレングリコールなどのポリマーを添加し電解液の粘度を上昇させることにより自己放電量を低減することができるとの考えに到達した。

よって本発明の要旨とするところは、主鎖に共役二重結合を有する高分子化合物を少なくとも1つの電極に用いる電池において、有機電解液中に電解液の粘性を向上させる物質、好ましくは、有機電解液に可溶な高分子化合物を混入することを特徴とする二次電池にある。

共役二重結合を有する高分子化合物としては、例えば、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリチエレン、ポリビロール等数多くのものが知られているが、現在、二次電池の電極材料として有望である導電性高分子は、ポリパラフェニレ

(4)

合して使用することができる。

本発明に用いる電解液は上記ドーパントを水または有機溶媒に溶解したものであるが、電池電圧を高くとれることなどから、溶媒としては有機溶媒の方が望ましい。本発明の電池の電解液のドーパント濃度は通常1~10 mol/Lの範囲である。

液の粘性を向上させる物質としては、電極反応には無関係で液の粘性のみを向上させる物質が好ましく、例えばポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。これらの物質は、有機溶媒又は有機電解液に溶解させて用いるほか、電極自体やセパレーターにあらかじめ混入させて用いることも可能である。電極自体に混入させる場合には、電極ポリアセチレンを合成する際に混入してもよいし、電極成型の際に混入してもよい。混入した物質は有機電解液中に滲み出して液の粘性を上げることになる。また、このようにすると電池の製作組立の作業が楽になる。

(6)

## 〔発明の実施例〕

以下に述べる各実施例の電池構造として、ポリアセテレンを電極とし、前述したドーベント及び有機溶媒を用いた単電池の構造を、一部破断した斜視図である第2図(1)に、またその一部Aの断面図を第2図(2)に示す。ポリアセテレン及びドーベントをドーピングしたポリアセテレンは、水及び酸素に対して不安定であるため、電池は、電池ケースとして、外壁をAL薄板(1~100μm)でラミネートした樹脂フィルム1でおおわれている。また電極部は、ポリアセテレン電極2の集電効果を高め、かつ電極端子5を取り出すため、ステンレス鋼などの耐食材で作られたエキスパンドメタル3を埋め込んだ構造となっている。電極間にはポリプロピレン、ガラスなどで構成された布状のセパレータ4を置き、電極間の短絡防止及び電解液の保持をしている。第2図は、単電池の構造図であるが、単電池の間に適切な導電性セパレータを置き、電解液の単電池間の移動を防止すれば、積層化も可能である。

(7)

500,000のポリエチレンオキシドを $5 \times 10^{-6}$  mol/L添加して電解液の粘度を21(cP)とし、第2図に示すようなシートセルを組んだ。充電電流密度5mA/cm<sup>2</sup>で4mol%ドーピングし、15時間放置後の自己放電量は、充電電気量の5%であった。

## 実施例4

実施例1と同様の条件で電解液としてテトラヘイドロフランにLiClO<sub>4</sub>を1mol/Lの濃度で溶解させたものを用い、これにポリスチレンを0.01mol/L添加した。この電解液の粘度は12.7(cP)であった。この電解液を用いて第2図に示すようなシートセルを組んだ。充電電流密度2mA/cm<sup>2</sup>で4mol%ドーピングし、15時間後の自己放電量は、充電電気量の3.2%であった。

## 比較例1

実施例1と同様の電解液に、ポリエチレングリコールを添加せずに、第3図のような実験セルを組み、充電電流密度5mA/cm<sup>2</sup>で4mol%ドーピングした後、15時間放置したところ、自己放電量は

(9)

## 実施例1

正極・負極の両板に厚さ200μmのポリアセテレンを用、電解液としてCH<sub>3</sub>CNに(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>を1mol/Lの濃度で溶解させたものを用い、これに平均分子量20,000のポリエチレングリコールを $5 \times 10^{-3}$ mol/L添加した。

この電解液の粘度は8.5(cP)であり、この電解液を用いて、第2図に示すような構造の単電池(シートセル)を組んだ。充電電流密度5mA/cm<sup>2</sup>で4mol%ドーピングし、15時間放置後の自己放電量は充電電気量の5%であった。

## 実施例2

実施例1と同様の条件で電解液中のポリエチレングリコールの濃度を0.01mol/Lとし、粘度を17.5(cP)とした。この電解液を用いて、第2図に示すようなシートセルを組んだ。充電電流密度5mA/cm<sup>2</sup>で4mol%ドーピングし、15時間放置後の自己放電量は充電電気量の3%であった。

## 実施例3

実施例1と同様の条件で電解液に平均分子量

(8)

充電電気量の22%であった。電解液の粘度は0.6(cP)であった。

この比較例に用いた電池実験セルの構造は第3図に示すようなもので、電池は、テフロン製セル6、白金集電体7、電極8、ポリプロピレン製セパレータ9より構成されている。セパレータは電極間の短絡防止及び電解液の保持をしている。

## 比較例2

第2図に示したと同じ構造の電池において、従来例に相当する実験として、厚さ200μmのポリアセテレンを用い、溶媒としてCH<sub>3</sub>CN、ドーベントとして(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>を用い、濃度を1mol/Lとし、電流密度5mA/cm<sup>2</sup>、ドーピング率(ドーベントモル量/ポリアセテレンモル量×100%)4mol%で充電し、開路状態で電池を放置し、15時間後に電流密度5mA/cm<sup>2</sup>で放電を行なったところ、充電電気量の80%しか放電されなかつた。この電池の自己放電量は充電電気量の20%であり、現在実用化されているNi/Cd電池の1日に1%程度より大きい。

(10)

〔発明の効果〕  
本発明によると、簡単な手段で自己放電量の小さい二次電池が得られるので、その実用上の効果は大きい。

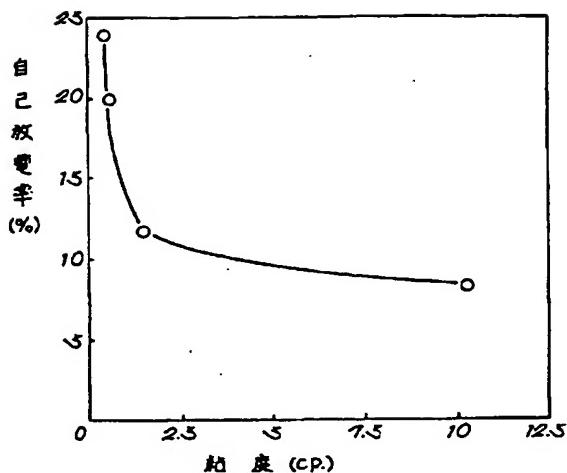
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は電解液粘度と自己放電率との関係を示す図、第2図(イ)は本発明の実施例になるポリアセレン二次電池の単電池の構造を示す一部断面とした斜視図、第2図(ロ)はその一部の拡大断面図、第3図は比較例として用いたテフロン製の実験セル構造を示す断面図である。

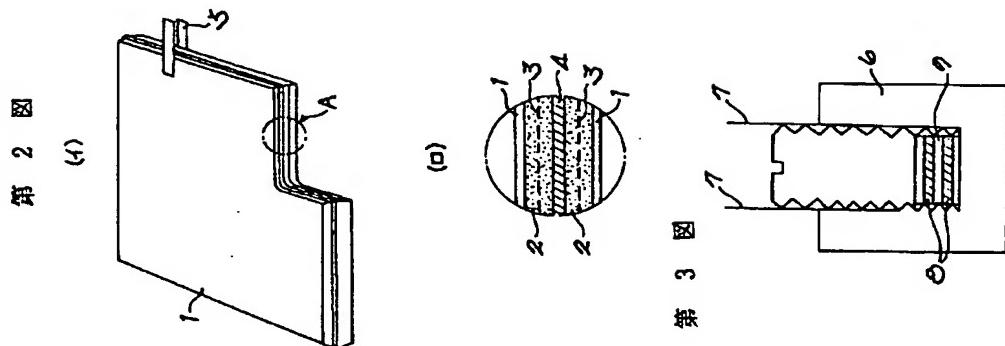
- |            |              |
|------------|--------------|
| 1 … 電池ケース  | 2 … ポリアセレン電極 |
| 3 … 集電体    | 4 … セパレーター   |
| 5 … 電極端子   | 6 … 実験セル本体   |
| 7 … 白金集電体  | 8 … 電極       |
| 9 … セパレーター |              |

代理人 本多小平 

第1図



(11)



第1頁の続き

②発明者	西 村	成 興	日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
②発明者	杉 本	博 幸	日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
②発明者	江 波 戸	昇	日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
②発明者	飛 田	鉄	日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内